

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520081151710

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**Cu( I )/Ag( I )-吡啶基-膦配体配合物的合成、结构及光谱性质研究**

**Synthesis, Structures and Spectroscopic Properties of Copper( I )  
and Silver( I ) Complexes Containing Pyridyl-Phosphine  
Ligands**

李杨娟

指导教师姓名: 王泉明 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩时间: 2011 年 6 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2011 年 5 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

## 摘要

本文以 2-(二苯基膦)-6-甲基吡啶 ( $L_1$ )、2-(二苯基膦)-3-甲基吡啶 ( $L_2$ )、 $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$  和  $\text{AgBF}_4$  为主要原料, 通过改变配体取代基位置, 金属离子, 溶剂, 晶体生长条件等合成了一系列两核铜、两核银和配位聚合物。通过单晶结构衍射、元素分析、核磁、红外光谱、紫外光谱、荧光光谱、X 粉末衍射等手段对配合物的结构和性质进行了表征。主要分为以下三部分的内容:

一、以配体  $L_1$  或  $L_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$  为原料合成了一系列两核铜配合物:  
 $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (**1**);  $[\text{Cu}_2(\text{L}_2)_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**);  
 $[\text{Cu}_2(\text{L}_2)_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  (**3**);  $[\text{Cu}_2(\text{L}_2)_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**4**)。其中, 配合物 **1** 为“头碰头”构型, 其余为“头碰尾”构型, 并且这些配合物都具有良好的光致发光性能, 配合物 **2** 和配合物 **3** 之间还存在固体单晶到单晶的转换。

二、以配体  $L_1$  或  $L_2$ 、 $\text{AgBF}_4$  为主要原料合成了一系列两核银配合物:  
 $[\text{Ag}_2(\text{L}_1)_3(\text{CH}_3\text{OH})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  (**5**) ;  $[\text{Ag}_4(\text{L}_1)_6\text{Cl}](\text{BF}_4)_3$  (**6**) ;  
 $[\text{Ag}_2(\text{L}_1)_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$  (**7**) ;  $[\text{Ag}_2(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  (**8**)。其中, 配合物 **5-7** 都为“头碰头”的构型, 配合物 **8** 为“头碰尾”的构型, 并且, 配合物 **5** 有光致发光现象, 其余三种配合物不发光。配合物 **7** 在晶体生长过程中加入  $\text{ZnCl}_2$  也会有明显的光致发光现象, 但其结构并未改变。

三、以 (一)、(二) 中合成的两核铜或两核银以及 4,4'-bipyridyl 为原料合成了一系列零维, 一维或二维的配位组装体:  $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**9**) ;  $[\text{Cu}_2(\text{L}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**10**) ;  
 $[\text{Ag}_2(\text{L}_1)_3(\text{BF}_4)_2]_2 \cdot \text{bpy} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**11**);  $[\text{Ag}_2(\text{L}_2)_2(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{bpy}]_\infty$  (**12**)。

**关键词:** 两核配合物; 氮膦配体; 发光

## Abstract

Several series of copper or silver complexes were synthesized by the reaction of 2 - (diphenylphosphino)-6-methyl pyridine (  $L_1$  ) or 2 - (diphenylphosphino)-3-methyl pyridine (  $L_2$  ) with  $[Cu(MeCN)_4]BF_4$  or  $AgBF_4$ . Factors such as different ligands, metal ions or solvents and conditions of crystals growing were found to have great effect on the structures and properties of these complexes. These compounds were characterized by single crystal analysis, elemental analysis, NMR, IR, UV-Vis, FL and X-ray powder diffraction (XRD). This paper consists of three parts:

I : A series of dinuclear copper(I) complexes were synthesized and characterized by the reaction of  $L_1$  or  $L_2$  with  $[Cu(MeCN)_4]BF_4$ , namely  $[Cu_2(L_1)_3](BF_4)_2 \cdot 2H_2O \cdot CH_3CN \cdot 2CH_3OH$  (**1**)、 $[Cu_2(L_2)_3(CH_3CN)](BF_4)_2 \cdot H_2O$  (**2**)、 $[Cu_2(L_2)_3(CH_3CN)](BF_4)_2 \cdot 2H_2O \cdot 3CH_3OH$  (**3**) and  $[Cu_2(L_2)_3(CH_3CN)](BF_4)_2 \cdot 3CH_3CN \cdot H_2O$  (**4**). Complex **1** has a head-to-head configuration, while others contain head-to-tail configuration. Under ultra-violet light, all of these complexes show photoluminescence. After the loss of solvent molecules, complex **3** converts to complex **2**.

II : A series of dinuclear silver(I) complexes were synthesized and characterized by the reaction of  $L_1$  or  $L_2$  with  $AgBF_4$ , namely  $[Ag_2(L_1)_3(CH_3OH)](BF_4)_2 \cdot CH_3OH \cdot (H_2O)_2$  (**5**)、 $[Ag_4(L_1)_6Cl](BF_4)_3$  (**6**)、 $[Ag_2(L_1)_3(CH_3CN)](BF_4)_2$  (**7**)、 $[Ag_2(L_2)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2$  (**8**). Complex **5-7** has a head-to-head configuration, while complex **8** contains head-to-tail configuration. Under ultra-violet light, complex **5** shows photoluminescence, while others don't. Complex **7** show photoluminescence after being treated with  $ZnCl_2$ , its structure does not change though.

III: Dinuclear copper(I) or silver(I) complexes were used as building units to create zero-, one- and two-dimensional architectures through the ligation of 4,4'-bipyridyl, namely  $[Cu_2(L_1)_2(C_{10}H_8N_2)_3](BF_4)_2 \cdot CH_3OH \cdot 3H_2O$  (**9**)、 $[Cu_2(L_2)_2(C_{10}H_8N_2)_3](BF_4)_2 \cdot H_2O$  (**10**)、 $[Ag_2(L_1)_3](BF_4)_2 \cdot bpy \cdot CH_3OH \cdot 7H_2O$  (**11**)、 $[Ag_2(L_2)_2](BF_4)_2 \cdot bpy]_{\infty}$  (**12**).

**Keywords:** dinuclear complex; N,P-containing ligand; photoluminescence

厦门大学博士论文摘要库

# 目 录

摘要 .....	I
Abstract .....	II
第一章 绪论 .....	1
1.1 金属配合物发光的基本原理 .....	1
1.2 铜 ( I ) 发光配合物研究概况 .....	3
1.3 2- ( 二苯基膦 ) 吡啶(dppy)的配位化学 .....	9
1.3.1 无 M-M 键的配合物 .....	10
1.3.2 含 M-M 键的配合物 .....	11
1.4 以双核金属“结构单元”为主体分子的配位聚合物的研究 .....	15
1.5 本论文研究背景及思路 .....	20
参考文献 .....	21
第二章 实验部分 .....	31
2.1 试剂 .....	31
2.2 测试仪器 .....	31
2.3 合成 .....	31
2.4 晶体学数据 .....	36
第三章 含氮膦桥联配体的两核铜的合成和性质 .....	40
3.1 引言 .....	40
3.2 结果和讨论 .....	41
3.2.1 晶体结构 .....	42
3.2.2 氢谱和磷谱 .....	47
3.2.3 红外光谱 .....	49
3.2.4 紫外光谱 .....	49
3.2.5 荧光光谱 .....	50
3.2.3 XRD 谱图 .....	53
3.4 小结 .....	53
参考文献 .....	54
第四章 含氮膦桥联配体的两核银的合成和性质 .....	56
4.1 引言 .....	56

<b>4.2 结果和讨论</b>	56
4.2.1 晶体结构	57
4.2.2 氢谱和磷谱	61
4.2.3 红外光谱	63
4.2.4 紫外光谱	64
4.2.5 荧光光谱	65
<b>4.3 小结</b>	67
<b>参考文献</b>	67
<b>第五章 含磷配体的铜或银的配位聚合物的合成</b>	69
<b>5.1 引言</b>	69
<b>5.2 结果和讨论</b>	69
5.2.1 晶体结构	69
5.2.2 红外光谱	74
5.2.3 热重分析	75
<b>5.3 小结</b>	75
<b>参考文献</b>	76
<b>第六章 课题总结和展望</b>	78
<b>附录一 化合物索引</b>	79
<b>附录二 缩写索引</b>	80
<b>附录三 部分化合物红外谱图</b>	81
<b>附录四 在学期间发表论文</b>	83
<b>致 谢</b>	84



## Table of Contents

<b>Abstract(Chinese)</b> .....	I
<b>Abstract(English)</b> .....	II
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
1.1 The basic principles of luminescence from metal complexes.....	1
1.2 Research of copper ( I ) light-emitting complexes .....	3
1.3 The coordination chemistry of 2 - (diphenylphosphino) pyridine (dppy) .9	
1.3.1 Complexes with none M-M bond .....	10
1.3.2 complex with M-M bonds.....	11
1.4 Coordination polymers with dinuclear "building blocks".....	15
1.5 The background and ideas .....	20
Reference.....	21
<b>Chapter 2 Experimental</b> .....	31
2.1 Reagents .....	31
2.2 Apparatus .....	31
2.3 Synthesis.....	31
2.4 Crystal data .....	36
<b>Chapter 3 The synthesis and properties of dinuclear copper containing pyridyl-phosphine bridging ligands</b> .....	40
3.1 Introduction.....	40
3.2 Results and discussion .....	41
3.2.1 Crystal Structure .....	42
3.2.2 $^1\text{H}$ and $^{31}\text{P}$ NMR spectra .....	47
3.2.3 Infrared Spectroscopy .....	49
3.2.4 UV Spectroscopy .....	49
3.2.5 Fluorescence Spectroscopy.....	50
3.2.3 XRD spectra.....	53

3.4 Summary.....	53
Reference.....	54
<b>Chapter 4 The synthesis and properties of dinuclear silver containing pyridyl-phosphine bridging ligands .....</b>	<b>56</b>
4.1 Introduction.....	56
4.2 Results and discussion .....	56
4.2.1 Crystal Structure .....	57
4.2.2 $^1\text{H}$ and $^{31}\text{P}$ NMR spectra.....	61
4.2.3 Infrared Spectroscopy .....	63
4.2.4 UV Spectroscopy .....	64
4.2.5 Fluorescence Spectroscopy .....	65
4.3 Summary.....	67
Reference.....	67
<b>Chapter 5 The synthesis of coordination polymers of copper or silver with phosphine ligands.....</b>	<b>69</b>
5.1 Introduction.....	69
5.2 Results and discussion .....	69
5.2.1 Crystal Structure .....	69
5.2.2 Infrared Spectroscopy .....	74
5.2.3 TGA .....	75
5.3 Summary.....	75
Reference .....	76
<b>Chapter 6 Summary and Outlook.....</b>	<b>78</b>
<b>Appendix I: Index of Complexes .....</b>	<b>79</b>
<b>Appendix II: Abbreviations Index.....</b>	<b>80</b>
<b>Appendix III: UV-Vis spectrum of some complexes .....</b>	<b>81</b>
<b>Appendix IV: Publications based on research findings .....</b>	<b>83</b>

<b>Acknowledgement</b> .....	84
------------------------------	----

厦门大学博硕士论文摘要库

## 第一章 绪论

配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门边缘学科,它研究的主要对象为配位化合物<sup>[1-3]</sup>。配位化合物有花样繁多的价键形式和空间结构,其在化学理论的发展和与其它学科的相互渗透中成为众多学科的交叉点。在应用方面,结合生产实践,配合物的传统应用得到发展。例如,利用金属簇合物作均相催化剂,利用螯合物稳定性差异在湿法冶金和元素分析、分离中的应用等。随着高新技术的日益发展,具有特殊物理、化学和生物化学功能的所谓功能配合物在国际上得到蓬勃的发展<sup>[4-7]</sup>。

配位光化学是配位化学的前沿领域之一,主要研究内容包括电子激发态配合物的结构、活性、物理性质及其与功能间的关系。具有激发态的配位化合物不断出现,也使无机光化学的发展呈现出一派欣欣向荣、百花齐放的现象。

### 1.1 金属配合物发光的基本原理

金属配合物作为发光材料独具优势,如高效率、高亮度、发光颜色覆盖面宽等,尤其是近年来迅速发展起来的过渡金属配合物磷光材料是一种很有潜力的材料。由于金属配合物具有特殊的分子结构,为其作为功能性材料的应用提供了保证。其发光原理如下:

每种分子中都具有一系列紧密相隔的能级,称为电子能级,而每个电子能级中又包含一系列的振动能级和转动能级。物质受光照时,可能部分或全部吸收入射光的能量。在物质吸收入射光的过程中,光子的能量便传递给物质分子,于是便发生电子从低能级到高能级的跃迁。这个过程很快,费时大约  $10^{-15}$ s。当物质吸收紫外光或可见光时,这些光子的能量较高,足以引起物质分子中的电子发生电子能级间的跃迁。处于这种激发态的分子称为电子激发态的分子。电子激发态的多重态用  $2S+1$  表示,  $S$  为电子自旋量子数的代数和,其数值为 0 或 1。分子中同一轨道所占据的两个电子必须具有相反的自旋方向,即自旋配对。假如分子中全部轨道里的电子都是自旋配对的,即  $S=0$ ,该分子便处于单重态(或单线态),用符号  $S$  表示。大多数有机物分子的基态是处于单重态的。倘若分子吸收能量后电子在跃迁过程中不发生自旋方向的变化,分子处于激发单重态;如果分子在跃迁过程中还伴随着自旋方向的改变,这时分子便具有两个自旋不配对的电子,即  $S=1$ ,分子处于激发的三重态,用符号  $T$  表示。符号  $S_0$ ,  $S_1$  和  $S_2$  分别表示分子

的基态、第一和第二激发单重态； $T_1$  和  $T_2$  则分别表示第一和第二激发三重态。激发态是不稳定的，必须通过各种途径消耗多余的能量以达到某一稳定状态。受激分子的能量变化过程可以用图 1-1 表示：

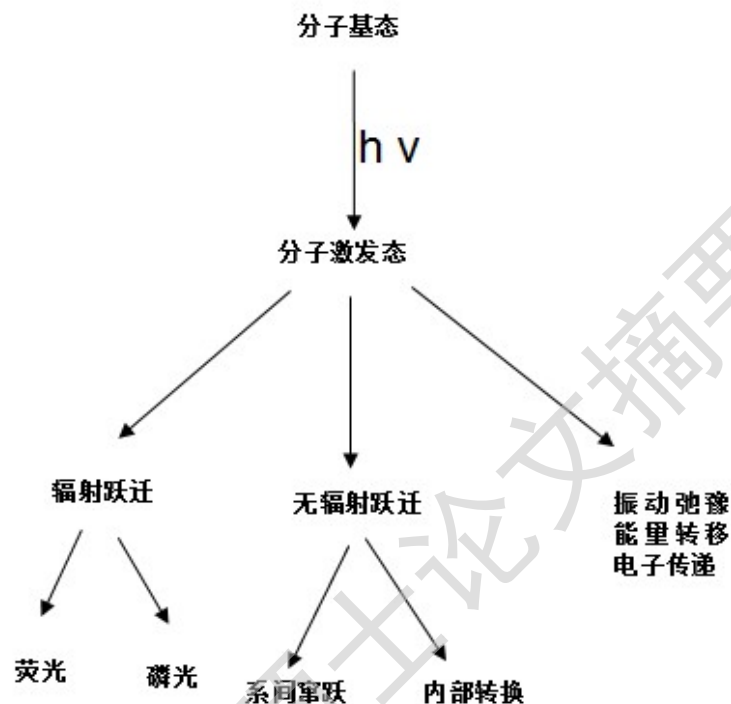


图 1.1 激发态的能量耗散途径

分子从激发态到基态包括不同的能量耗散方式，如辐射跃迁，非辐射跃迁，振动弛豫等。当受激物从激发态回到基态时以辐射光子的形式释放能量称之为辐射跃迁。从第一激发单线态  $S_1$  回到基态  $S_0$  的辐射称为荧光。由第一激发三线态  $T_1$  回到基态的辐射称为磷光。在光致发光的过程中，人们总是希望增强辐射跃迁的过程，减小无辐射跃迁过程及其他耗散途径，从而提高发光效率。由于大多数无机盐类金属离子与溶剂之间的相互作用很强，使激发态分子或离子的能量因分子碰撞而去活化作用，多以无辐射方式返回到基态或发生光化学作用，因而能发光者很少。研究发现，将无机离子与有光敏基团的有机物形成配合物，可观察到明显的辐射跃迁。

具有激发态的过渡金属配位化合物，中心金属具有空  $d$  轨道，价电子数多变，分子结构奇特，且有很好的电子转移、能量传递特性以及活泼的化学反应性，因此可以作为一种很好的光电转换材料、荧光材料、感光材料和非线性光学材料。

对光致发光配合物的光谱学、光催化、光电化学、化学冷光、电子转移和能量传递的研究极大推动了无机光化学理论和应用的进步。其中  $d^{10}$ (次外层)金属(如金(I)、银(I)、铜(I)等)配合物以其优越的光物理和光化学性能引起科学家极大的研究兴趣<sup>[8-11]</sup>。下面主要介绍铜(I)发光配合物研究概况。

## 1.2 铜 ( I ) 发光配合物研究概况

早在上世纪 70 年代, 人们就对一价铜配合物的光化学及光物理特性的研究表现出了浓厚的兴趣, 它们以其配位结构的多样性、丰富的电子跃迁类型以及可覆盖整个可见光区的多色发射而日益在有机 EL 器件、光学传感器、非线性光学材料(NLO)、染料敏化太阳能电池等领域表现出诱人的应用前景, 因此 Cu(I)配合物理所当然的也就成为近年来新材料领域的研究热点之一。D.R.McMillini<sup>[12]</sup>、P.C.Ford<sup>[13]</sup>、V.W-WYam<sup>[14]</sup>、D.W.Thompson<sup>[15]</sup>和 N.Amraroli<sup>[16]</sup>等国内外专家都对该领域做出了大量卓有成效的工作。他们在研究中发现, 铜(I)化合物的电荷转移激发态产生的发射信号普遍比较弱, 并且寿命比较短;在非质子溶剂中, 因有效的抑制了溶剂效应使得铜体系避免激基复合物的淬灭而获得高效率。含三 phen 及其衍生物的多配体体系由于其固态和低温下的长寿命<sup>[17-18]</sup>起初似乎很有发展前途, 但进一步对 $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{PPh}_3)_2]^+$  ( $\text{dmp}$ =2, 9-二甲基-1, 10-邻菲罗啉)的研究表明, 其在甲醇溶液中的激基复合物淬灭依旧明显, 在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶剂中也很难抑制该现象发生。一个可能的解决方法就是引入多齿含磷配体用以抑制该情况的发生, 从此二(2-二苯基膦基)苯基醚(DPEphos)进入了研究者的视线。通过对新的 Cu(I)配合物 $[\text{Cu}(\text{dmp})\text{DPEphos}]^+$ 的研究表明, 该化合物具有很高的发光效率。研究过程中意外地发现新型配体能很有效地避免溶剂的淬灭作用。配合物 $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{PPh}_3)_2]^+$ 改用 DPEphos 作为第二配体后在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的发光效率提高了 100 倍, 达到前所未有的 15%, 磷光寿命也从原来的  $0.33\mu\text{s}$  提高到  $14.3\mu\text{s}$ <sup>[19-20]</sup>。真正将 Cu(I)配合物磷光材料纳入到 OLDE 领域已经是 1999 年的事情了。吉林大学的马於光课题组合成了一个多核的 Cu(I)配合物, 如图 1.2 所示,

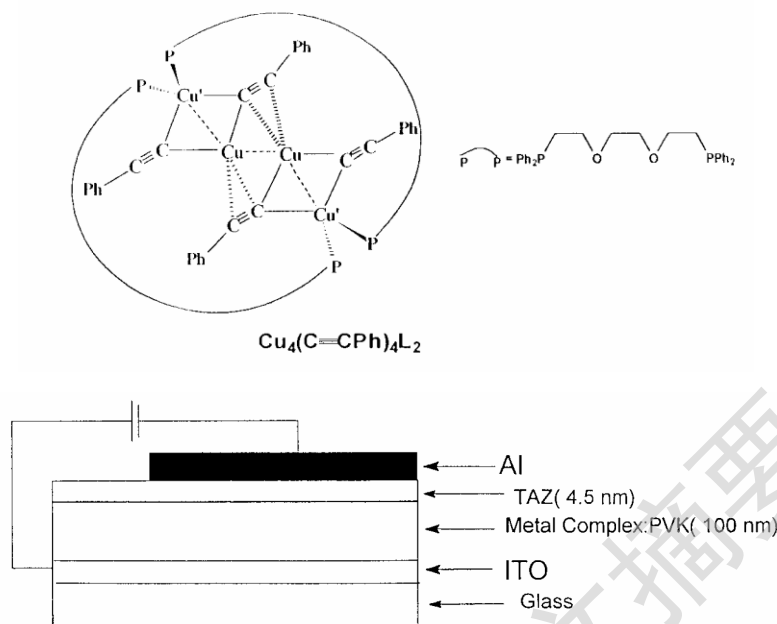


图 1.2 多核 Cu(I) 配合物及相应器件的结构

并利用其制备了双层的器件，虽然该器件的起亮电压是 12V，在  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下亮度仅为  $50\text{cd}/\text{m}^2$ ，EL 效率为  $0.1\%$ <sup>[21]</sup>，但是以此为起点，开创了将 Cu(I) 配合物磷光材料应用到显示领域的先河。2004 年，中科院长春应化所王利祥研究员组利用已知的两个混合配体的单核 Cu(I) 配合物 [ $\text{R}=\text{H}$  或  $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ]，通过选择合适的基质材料 PMMA，运用旋涂技术制备了磷光器件(图 1.3)，当

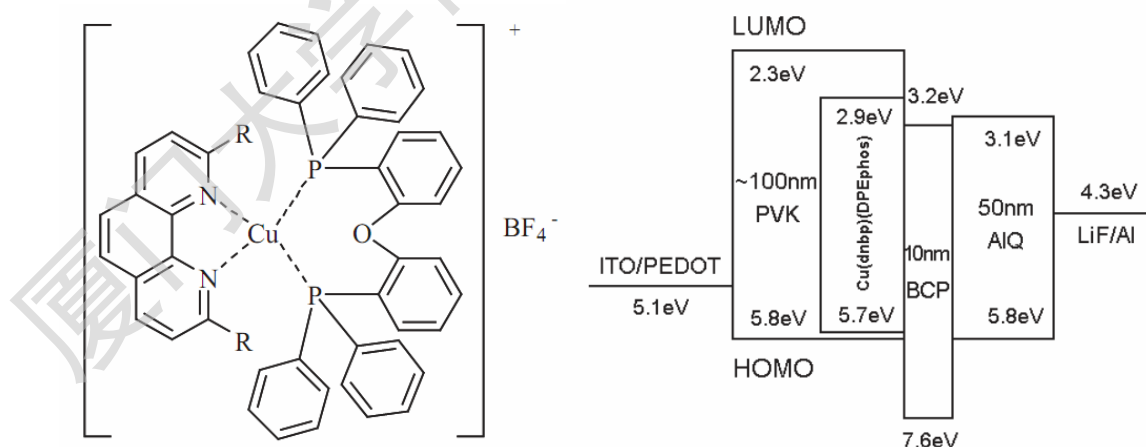


图 1.3 Cu(I) 配合物的化学结构及其相应器件结构

取代基为正丁基时，获得了发射峰位置在 519nm 的绿色磷光 OLED。得到最大的发射效率为  $11.0\text{cd}/\text{A}$ ；在 28V 器件最大亮度为  $1663\text{cd}/\text{m}^2$ <sup>[22]</sup>。2005 年，加拿大 Suning Wang 小组以  $\text{PPh}_3$ 、bmbp{4,4'-bis[2-(2'-pyridyl)benzimidazolyl] biphenyl}

为配体，合成了一个双核的 Cu(I) 配合物  $[\text{Cu}_2(\text{bmbp})(\text{PPh}_3)_4][\text{BF}_4]_2$  (图 1.4)。但是由于该配合物的磷光寿命很长，限制了其在 OLED 方面的应用。将其掺杂在 PVK 里作为发光层，制备了一个 EL 器件，该器件的各项性能均不理想<sup>[23]</sup>。

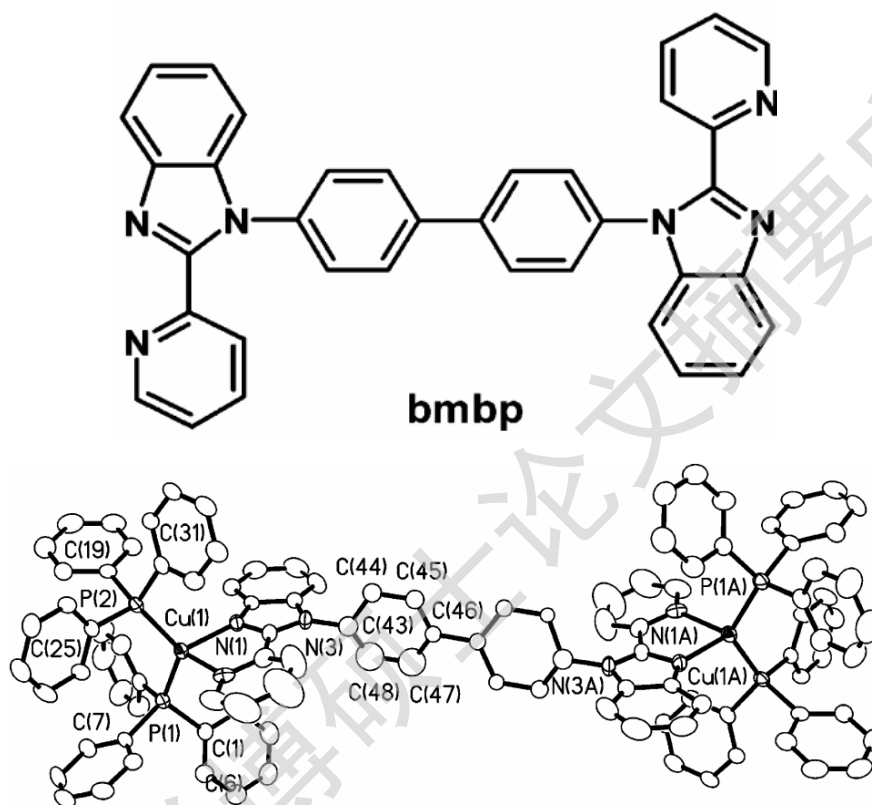


图 1.4 配体 bmbp 的化学结构和  $[\text{Cu}_2(\text{bmbp})(\text{PPh}_3)_4][\text{BF}_4]_2$  的晶体结构

在基础研究方面，目前，国内外已经合成的含有三苯基膦和氮杂环配体的 Cu(I) 配合物包括以下几类：

### 1.2.1 Cu(I)-膦配体

C. Kütal 等人报道的有关 Cu(I)-膦单核配合物，如  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$  和  $[\text{Cu}(\text{diphos})]^+$  (diphos=1, 2-bis(diphenylphosphino)ethane)，它们表现了一种金属微扰的配体内跃迁(IL, Intra-Ligand)<sup>[24]</sup>。K. W. Morse 和他的合作者们也研究了这些配合物其他激发态的性质<sup>[25]</sup>。J. A. Ibers 报道的  $\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{PPh}_3)$ ，是一个与  $\text{BF}_4^-$  离子有微弱配位成键的配合物<sup>[26]</sup>。

### 1.2.2 Cu(I)-膦-双氮配体配合物

McMillin 和他的合作者在这方面进行了大量的工作，已经合成出了大量  $[\text{Cu}$



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库